

## マグネシウム系準結晶の生成と構造に関する研究

著者	新倉 昭男
号	1712
発行年	1994
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/6985">http://hdl.handle.net/10097/6985</a>

氏 名	にい くら あき お男 新 倉 昭 男
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学 位 論 文 題 目	マグネシウム系準結晶の生成と構造に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 増本 健
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 増本 健    東北大学教授 平賀 賢二 東北大学教授 井上 明久    東北大学助教授 蔡 安 邦

## 論 文 内 容 要 旨

本論文はマグネシウム系準結晶の生成と構造に関して研究を行った成果をまとめたものであり、全編 7 章よりなる。

### 第 1 章 序 論

従来の結晶学の概念になかった 5 回の回転対称性と並進対称性を合わせもつ準結晶は、その特異な構造と物性から、結晶学者、物理学者および金属学者等の多くの研究者に興味ある研究対象として精力的に研究され、約 10 年が経過する。

これまでに見出された正 20 面体相 (I 相) 準結晶の基本原子構造には、マッカーイ正 20 面体クラスターと菱形 30 面体クラスターの 2 種類が存在する。Al と遷移金属で構成される I 相はマッカーイ 20 面体型 (MI 型)、遷移金属を含まない Al 合金や Mg 合金などで得られる I 相は菱形 30 面体型 (フランク・カスパー型: FK 型) である。これらの I 相は格子定数や価電子数が異なり、MI 型準結晶では格子定数は 0.46nm, 平均価電子濃度は約 1.75 であり、一方、FK 型準結晶のそれらの値は、それぞれ 0.25nm と約 2.15 である。

MI 型 I 相には P タイプと F タイプが存在し、P タイプは 6 次元空間において単純立方格子 (P) を、F タイプは面心立方格子 (F) を組むものである。MI 型 I 相に F タイプと P タイプが見いだされているが、一方 FK 型 I 相では P タイプのみが見いだされている。

準結晶が発見された当初は、すべて液体急冷によって作製される準安定相であり、MI 型の P タ

イプI相が中心であった。その後、Al-Li-Cu系、Al-Cu-Fe系、Al-Pd-Mn系などの合金において安定なI相が発見され、より大きな良質な準結晶が得られるようになり、準結晶の構造および物性に関する基礎的研究が行われるようになった。とくに、Al-Cu-Fe系準結晶は安定で欠陥の少ない、規則度の高い準結晶であり、Fタイプ準結晶の存在、低温における絶縁体に匹敵する高い電気抵抗の発現などの準結晶の構造と物性の本質の解明に貢献した。しかしながら、FK型準結晶については、Al-Li-Cu系とGa-Mg-Zn系の安定な準結晶が見いだされているにもかかわらず、多くの欠陥が含まれているため精密な構造解析は充分に行われていない。また、欠陥の存在がFK型準結晶の電気抵抗がMI型準結晶ほど高くない原因になっていると考えられている。従って、良質で安定なFK型準結晶の探索は、構造と物性の鍵となるのみならず、新しい準結晶相の決定、およびその状態図の作製は金属学においても極めて重要である。

準結晶が一種の電子化合物であるとすれば、Hume-Rothery則に従う合金に準結晶が存在すると考えられる。本研究では周期律表でAlの隣にあるMgについて着目した。Mg合金にはAl合金と同様に準結晶が存在することが知られている。また、Mgを含む準結晶はすべてFK型であるため、上記のような問題を解明するには理想的な合金系と考えられる。

そこで、本研究の、Mgを含んだ新しい準結晶合金の探索、安定な準結晶の生成機構の解明、Mg系の新しい準結晶の構造と物性の解明を目的として研究を行った。

## 第2章 実験方法

本章では、本研究に用いた実験方法について述べた。

## 第3章 液体急冷によるMg-Al-Li系準結晶の生成と構造

本章では、準結晶をHume-Rothery則に従う電子化合物と考え、平均価電子濃度が特定の値となる種々の合金を液体急冷により作製した結果、Mg-Al-Li系合金において準結晶が生成することを見出し、得られたMg-Al-Li系準結晶の生成域と生成条件、構造について明らかにした。さらに熱的安定性、関連結晶の生成、およびそれらに及ぼす第4元素の添加の影響について調べた。

液体急冷したMg-Al-Li系合金において、 $Mg_{25}Al_{50}Li_{25}$ 近傍の組成で準結晶が生成した。 $Mg_{25}Al_{50}Li_{25}$ 準結晶の平均価電子濃度は2.25、格子定数は0.514nmであり、FK型準結晶であると結論した。また、この準結晶はFタイプであり、FK型準結晶では初めて見出された相であった。

$Mg_{20-x}Al_{50}Li_x$  ( $x=10\sim30$ ) 準結晶相の透過電子顕微鏡観察において、Li量が増加するにつれて超格子反射は強くなることが観察された。これはLiとMgの化学的な規則化によるものと考えられる。これに基づいて、簡単な構造モデルを考えた。(20Mg, 24Al)と(20Li, 24Al)からなる2種類の菱形30面体クラスターを考え、これを3次元ペンローズタイリングの12回配位位置に奇偶則に従って配置した。この構造の単位胞は中心がMgとLiのprolate菱面体、中心が8個のMgの菱形12面体、中心が8個のLiの菱形12面体の3つからなる。このモデルに基づいて計算した電子線回折図形は実験で得た制限視野電子回折図形とよく一致した。

準結晶の生成域の近傍にある $\tau$ 相( $Mg_5Al_8Li_2$ )は準結晶の構造と類似しており、準結晶の関

連結晶であることを明らかにした。 $Mg_{25}Al_{50}Li_{25}$  準結晶に第4元素を添加した場合、準結晶の単相性を向上させるが、一方Fタイプ構造を崩す傾向があった。

また、準結晶の生成域は、平均価電子濃度が約2.2となる組成線と、格子定数と構成元素の平均原子半径の比1.75となる組成線の交点付近に生成する傾向があった。この経験則は、新たな準結晶を見出す重要な指針となり得るものと考えられる。

#### 第4章 液体急冷によるMg-Zn-Y系準結晶の生成

本章では、Mg-Zn-RE (RE: Yを含む希土類元素) 系合金を液体急冷することにより、非晶質相と準結晶相の生成範囲を明らかにすると共に、熱的安定性および構造について調べた。このMg-Zn-RE系準結晶は、Alおよび3d遷移金属を含まず、希土類元素を含んでいる点で新しい合金系であると言える。

液体急冷した $Mg_xZn_{50-x}Y_5$  ( $X=60\sim40$ ) 合金において、 $X=60$ at%Mg近傍では非晶質相、 $X=40\sim55$ 近傍では準結晶相が得られた。この準結晶合金の格子定数は約0.515nmであり、FK型準結晶であった。また、 $Mg_{50}Zn_{50-x}Y_x$  において $X=0$ では非晶質相+結晶相、 $X=5$ では準結晶相、 $X=10$ では非晶質相が得られた。これらの準結晶合金はPタイプであった。

$Mg_{50}Zn_{50}RE_5$  合金を他の希土類元素で置換した場合、原子半径が0.182nm以上のLa, Ce, Pr, Euでは非晶質相、原子半径が0.182nm以下のNd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ybで準結晶相が得られた。元素REの原子サイズが非晶質または準結晶相生成の重要な因子となっており、原子レベルでの歪みが大きくなるにつれて、急冷した合金の構造は準結晶から非晶質に変化する。

$Mg_{50}Zn_{50}La_5$  から $Mg_{50}Zn_{50}Sm_5$  合金において、540Kから600Kで非晶質あるいは準結晶相から結晶相への変態が起こった。また、融点は600Kから650Kの範囲に現れ、それぞれの合金の結晶化温度と融点の差は100K以内であった。

#### 第5章 Mg-Zn-Y系における安定な準結晶の生成と構造

本章では、Mg-Zn-RE (RE=Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) 系合金において熱力学的に安定な準結晶が生成することを明らかにし、その生成域および成因、熱的安定性、構造、希土類元素の置換について調べた。

Mg-Zn-Y系合金において、ほぼ単相の安定な正20面体準結晶が40~50at%Mg, 40~50at%Zn, 7~8at%Yにて得られた。この準結晶合金の格子定数は約0.517nmであり、また、制限視野電子回折図形において超格子反射がみられることから、安定なFK型準結晶では初めてのFタイプ準結晶であると結論した。

Yを他の希土類元素で置換した $Mg_{50}Zn_{50}RE_5$  (RE=Gd, Tb, Dy, Ho, Er) において安定な準結晶が生成する。このような元素の置換によって準結晶が生成することから、本系準結晶は一種のHume-Rothery則に従う電子化合物と考えられる。希土類元素の原子半径は生成相に大きな影響をあたえており、安定な準結晶が生成する希土類元素の原子半径は約0.174~0.178nmとなっている。また、希土類元素の原子半径が増大するにつれ、準結晶の格子定数も大きくなる。これは、準結晶

構造の中で、希土類元素の原子が重要な特定のサイトを占めていることを示唆している。基本的には、準結晶の生成は電子構造に支配されているが、希土類元素の原子のサイズも重要な役割を果たしていると言える。また、これら準結晶の X 線回折ピーク半値幅から求めた相関距離は 100nm 以上であり、Al-(Cu, Pd)-TM 系と同様に歪みが少ない準結晶である。

Mg-Zn-Y 系の I 相周辺には、Mg ( $\alpha$ ), MgZn(Rhombohedral), MgZn<sub>2</sub> (Laves 相) および Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Y<sub>2</sub> (cubic) の結晶が存在する。Mg<sub>50</sub>Zn<sub>50-x</sub>Y<sub>x</sub> (X: 0~10at%) の相図を作製したところ I 相は包晶反応で生成すると考えられる。また I 相は 750K まで安定に存在する。

Mg<sub>42</sub>Zn<sub>58</sub>Y<sub>8</sub> 準結晶を 873K から 1 K/min の速度で冷却すると 1~2 mm サイズの I 相単粒が得られ、その凝固形態は Al-Cu-Fe 系と Ga-Mg-Zn 系の準結晶と同様に正 12 面体であった。その他の FK 型準結晶である Al-Li-Cu 系や Al-Mg-Pd 系は菱形 30 面体を示しており、Mg-Zn-RE 系の準結晶とは形態が異なる。

## 第 6 章 Mg-Zn-Y 系準結晶の水素吸蔵と構造変化

本研究で見出した Mg<sub>42</sub>Zn<sub>58</sub>Y<sub>8</sub> 準結晶を用い、初めて準結晶が水素吸収挙動を明らかにした。本章では、準結晶合金の水素吸収・放出挙動、水素吸収による構造変化などについて調べた。

水素の吸収については、水素化の初期では、水素と反応することにより準結晶の格子定数は小さくなる。Mg, Zn および Y のゴールドシュミット半径は、それぞれ 0.1602, 0.1394 および 0.1773nm である。したがって、準結晶中で原子半径の大きい Mg が少なくなり、その結果、面間隔が小さくなったと考えられる。さらに水素化が進むと、5 回対称軸方向に相当する (211111) ピークの強度が弱くなる。Mg<sub>42</sub>Zn<sub>58</sub>Y<sub>8</sub> 準結晶を十分に水素と反応させると MgH<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub> および YH<sub>3</sub> に分解した。

水素の放出については、水素化初期の準結晶では、DSC にて昇温し水素を放出すると、小さくなっていた格子定数は元の準結晶と同程度に戻る。水素と反応したことにより、MgH<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub>, YH<sub>3</sub> に分解した試料を、液相が若干混在する 800K まで昇温し、水素を放出すると元の準結晶構造に戻った。

## 第 7 章 総 括

本章は、本論文の結論として、本研究で得られた主な結果を要約して述べた。

## 審 査 結 果 の 要 旨

結晶学では存在しないと考えられていた5回対称構造を持つ新しい物質として準結晶が見出されて以来、その特徴的な構造と物性が注目され、理論と実験の両面から様々な研究が行われてきたが、その進展を支えて来たのは欠陥の少ない良質の合金の発見である。本論文は、Mg系合金に着目し、新しい構造をもつ準結晶を探索し、その生成機構、構造および物性の解明を目的として研究を行ったもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および従来の研究との関連性について述べている。

第2章では、本研究における実験方法について述べている。

第3章では、液体急冷により新しい準結晶を探索し、面心立方型構造をもつMg-Al-Li系準結晶を見出している。また、この準結晶の構造モデルを提案し、その妥当性について考察している。とくに、関連結晶の生成、第4元素の添加の影響などから準結晶の生成因子について調べている。

第4章では、液体急冷したMg-Zn希土類元素系合金について調べ、非晶質相と準結晶相の生成を見出すと共に、それらの熱的安定性および構造について考察している。

第5章では、Alを含まず、希土類元素を含んだMg-Zn-RE (RE=Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)系合金において、熱力学的に安定な準結晶が生成することを見出し、この準結晶の構造が面心立方型であること、希土類元素の原子半径が準結晶生成の重要な因子であること、および通常凝固後の形態が正12面体であることを示し、準結晶がHume-Rothery則に従う電子化合物であることを考察している。これらの知見は準結晶の基礎物性と構造を解明する上で重要な成果である。

第6章では、本研究で見出したMg-Zn-Y系準結晶を用いて、準結晶と水素との関係を調べ、準結晶が水素を吸収することを初めて明らかにしている。また、準結晶合金の水素吸収・放出挙動、水素吸収による構造変化などについて考察している。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は新しい構造をもつMg系準結晶合金を見出し、その支配因子を考察すると共に、この合金を用いて準結晶のり構造と物性に関する新たな知見を得たもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。